

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Takaya SATO et al.

Group Art Unit: 1745

Application No.: 09/784,321

Examiner: Unknown

Filed: February 16, 2001

Attorney Dkt. No.: 08292.013

For: MULTI-LAYER ELECTRODE STRUCTURE, AND METHOD OF
MANUFACTURING SAME

RECEIVED
FEB 28 2002
TC 1700

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

February 27, 2002

Sir:

Applicant hereby submits certified priority document 2000-038744 filed

February 16, 2000 in Japan.

Respectfully submitted,


Matthew Johnston
Registration No. 41,096

LINIAK, BERENATO, LONGACRE & WHITE
6550 Rock Spring Drive
Suite 240
Bethesda, Maryland 20817
Telephone: (301) 896-0600
Facsimile: (301) 896-0607

I hereby certify that this correspondence is being
deposited with the U.S. Postage Service as First
Class Mail in an envelope addressed to
Commissioner of Patents and Trademarks,
Washington DC 20231 on _____

Antoinette Sakadales



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-038744

出 願 人

Applicant(s):

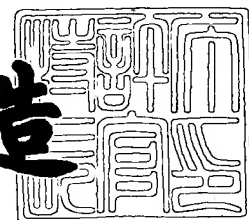
日清紡績株式会社
伊藤忠商事株式会社

RECEIVED
FEB 28 2002
TC 1700

2001年11月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3104696

【書類名】 特許願

【整理番号】 991-223

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 多層電極構造体、それを用いた電池、電気二重層キャパシター及びそれらの製造方法

【請求項の数】 17

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都足立区西新井栄町 1 - 1 8 - 1 日清紡績株式会社 東京研究センター内

 【氏名】 佐藤貴哉

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区紀尾井町 4 - 1 3 シーアイテクノセー
ルス株式会社内

 【氏名】 清水達夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000004374

 【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000000147

 【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100082418

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山口朔生

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099450

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河西祐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033569

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711290

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層電極構造体、それを用いた電池、電気二重層キャパシター及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、

集電材に接して配置された第 1 電極層と、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層は、異なった物質組成或は異なった配合比とすることを特徴とする多層電極構造体。

【請求項 2】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、

集電材に接して配置された第 1 電極層のバインダーは、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層に比べ、接着力が強いことを特徴とする多層電極構造体。

【請求項 3】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、

集電材に接して配置された第 1 電極層は、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層に比べ、導電率が高いことを特徴とする多層電極構造体。

【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の多層電極構造体において、

少なくとも 1 層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体。

【請求項 5】

請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の多層電極構造体において、

第 1 電極層以外の少なくとも 1 層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体。

【請求項 6】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池であって、

集電材に接して配置された第 1 電極層は、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電池。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電池であって、

電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電池。

【請求項 8】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターであって、

集電材に接して配置された第 1 電極層は、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の電気二重層キャパシターであって、

電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用

することを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項 1 0】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、

高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第 1 電極層を形成し、

高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を第 1 電極層の上に塗布して乾燥して第 2 電極層を形成して多層に電極層を積層し、

第 1 電極層の結合力が第 2 電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項 1 1】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第 1 電極層を形成し、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第 1 電極層に塗布し乾燥して第 2 電極層を形成して多層に電極層を積層し、

第 1 電極層の導電率が第 2 電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 0 又は請求項 1 1 に記載の多層電極構造体の製造方法であって、

第 2 電極層の高分子バインダーより結合力が強くなるように高分子バインダーと電極物質と溶剤とを混合した混合物を第 2 電極層の上に塗布して乾燥して第 3 電極層を作成して多層に電極層を積層することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項 13】

請求項 10～請求項 12 のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法において、

少なくとも 1 層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 10～請求項 13 のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法であって、

第 1 電極層以外の少なくとも 1 層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項 15】

請求項 10～請求項 13 のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法であって、

第 1 電極層の粉状導電物質は、支持電解塩を含有することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項 16】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池の製造方法であって、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第 1 電極層を形成し、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第 1 電極層の上に塗布して乾燥して第 2 電極層を形成して多層に電極層を積層し、

第 1 電極層の結合力が第 2 電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第 1 電極層の導電率が第 2 電極層の導電率より高導電率にな

るように粉状導電物質を混合することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項 17】

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターの製造方法であって、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、

第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電気二重層キャパシターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、多層電極構造体、それを用いた電池や電気二重層キャパシターの製造に関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来、電極構造体を製造する場合、電極材料、粉状導電物質、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材面に塗布し、一層の電極層を付着させて電極構造体を製造している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

<イ>本発明は、多層の電極層を有する多層電極構造体を製造することを目的とする。

<ロ>また、本発明は、付着性のよい多層電極構造体を得ることを目的とする。

<ハ>また、本発明は、抵抗が低い多層電極構造体を得ることを目的とする。

<ニ>また、本発明は、付着性がよく、抵抗が低い多層電極構造体を備えた電池や電気二重層キャパシターを得ることを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【問題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、集電材に接して配置された第 1 電極層と、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層は、異なった物質組成或は異なった配合比とすることを特徴とする多層電極構造体、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、集電材に接して配置された第 1 電極層のバインダーは、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層に比べ、接着力が強いことを特徴とする多層電極構造体、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、集電材に接して配置された第 1 電極層は、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層に比べ、導電率が高いことを特徴とする多層電極構造体、又は、

前記多層電極構造体において、少なくとも 1 層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体、又は、

前記多層電極構造体において、第 1 電極層以外の少なくとも 1 層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池であって、集電材に接して配置された第 1 電極層は、第 1 電極層

上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電池、又は、

電池であって、電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電池、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターであって、集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電気二重層キャパシター、又は、

電気二重層キャパシターであって、電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電気二重層キャパシター、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層に塗布し乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、

多層電極構造体の製造方法であって、第2電極層の高分子バインダーより結合力が強くなるように高分子バインダーと電極物質と溶剤とを混合した混合物を第2電極層の上に塗布して乾燥して第3電極層を作成して多層に電極層を積層する

ことを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、

前記多層電極構造体の製造方法において、少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、

前記多層電極構造体の製造方法であって、第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、

多層電極構造体の製造方法であって、第1電極層の粉状導電物質は、支持電解塩を含有することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電池の製造方法、又は、

少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターの製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電気二重層キャパシターの製造方法にある。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【0006】

<イ>多層電極構造体

多層電極構造体は、電解質を電極間に介在させた電気部品の電極に使用するものである。電気部品が電池の場合、多層電極構造体は、電解質のイオンとの間で電気の受け渡しができるものである。電気部品が電気二重層キャパシターの場合、多層電極構造体は、表面積の大きな高表面積材料と電解質との間で電気二重層を形成するものである。

【0007】

図1に幾つかの多層電極構造体の例を示す。図1(A)は、電池の正電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活物質と粉状導電物質14とバインダー17(即ち、接着剤、結着剤)からなる電極層18が付着した電極構造物1である。電極層18は、多層になっており、図面では第1電極層181と第2電極層182からなり、第1電極層181は、第2電極層182より粉状導電物質14とバインダー17の濃度を大きくしてある。粉状電極活物質として、例えば LiCoO_2 が使用される。図1(B)は、図1(A)の電極材料11をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。第1電極層181は、第2電極層182より粉状導電物質14の濃度を大きくしてある。図1(C)は、電池の負電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活物質とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。粉状電極活物質として、例えば黒鉛粉末が使用される。第1電極層181は、第2電極層182よりバインダー17の濃度を大きくしてある。図1(D)は、図1(C)の電極材料をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。図1(E)は、

電極二重層キャパシターの電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である高表面積材料とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。高表面積材料として、例えば活性炭素が使用される。第1電極層181は、第2電極層182よりバインダー17の濃度を大きくしてある。図1(F)は、図1(E)の粉状活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。なお、イオン導電性ポリマーで被着した電極材料は、後で詳述する。

【0008】

<ロ>多層電極

多層電極は、特性を異ならせて複数層を重ね合わせたものである。特性を異ならせる方法は、種々あり、第1図(A)～(F)の他に、配合される物質の配合比や種類を変えて行う。

【0009】

図2(A)～(B)は、電極材料として粉状電極活物質を使用し、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマー12で被着したものと被着しないものを第1電極層と第2電極層に用いた例である。図2(C)～(D)は、電極材料として活性炭を使用し、活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものと被着しないものを第1電極層と第2電極層に用いた例である。

【0010】

また、第2電極層にバインダーとしてフィブリル化し易いバインダーポリマーを使用すると、バインダーの量が少なくて電極材料や粉状導電物質を結合することができる。ただ、フィブリル化し易いバインダーポリマーは、集電材には結合力が弱いので、第1電極層以外に使用する。

【0011】

また、電極層に支持電解塩を含有させると、Liイオン密度が多くなり、Liイオンの伝達速度が速くなる。特に、第1電極層に入れると、第1電極層のLiイオンの移動が第2電極層に容易に伝達される。

【0012】

また、多層電極構造体を電池や電気二重層キャパシターなどに使用する際、電解質に接する電極層には、この電解質と同じポリマー又は親和性の高いバインダーポリマーを使用すると良い。例えば、第2電極層の上に第3電極層を配置し、第3電極層に電解質と同じポリマー又は親和性の高いバインダーポリマーを使用すると良い。

【0013】

また、集電材に強固に接着するバインダーポリマーを使用したり、各層毎に粉状導電性物質の種類を変えたり、粉状電極活物質の平均粒径を変えたり、イオン導電性のバインダーポリマーを使用したり、電解質として用いられるイオン導電性ポリマーを使用したり、種々の方法で多層の特性を変えることができる。

【0014】

<ハ>多層電極構造体の製造方法

図3は、多層電極構造体の製造方法の例を示すものである。多層電極構造体1は、電極材料11、粉状導電物質14、バインダー17と溶剤19を混合器3で混合してスラリー化して混合物31とする。混合物31は、集電材13の表面に薄く塗布される。塗布する手段は、ドクターナイフアプリーケーターなどがある。塗布した混合物から溶剤を蒸発させ、乾燥させて、第1電極層181として集電材13に付着させて製造する。ここで、溶剤を蒸発させ、乾燥させる際、熱風加熱装置又は赤外線照射装置により集電材上の混合物31に熱風や赤外線を照射して行う。次に、第1電極層181の上に第2電極層182を同様にして形成する。なお、第2電極層を形成する場合、第1電極層の乾燥処理の前に行っても良い。

【0015】

熱風加熱装置6は、例えば図4のように、集電材13に塗布された電極層18からなる電極構造体をコンベア63により筐体62内に移動し、熱風吹出口61から電極層18に向けて熱風65を吹き付け、電極層18に含まれる溶剤を蒸発させる。熱風は、溶剤を筐体の出口64を通して外部へ移送される。

【0016】

赤外線照射装置 5 は、例えば図 5 のように、集電材 13 に塗布された電極層 18 を筐体 54 内にコンベア 58 で移動し、赤外線発生器 51 で発生された赤外線 52 を照射する。筐体 54 と赤外線発生器 51 との間に赤外線を透過する赤外線透過隔壁 53 を配置する。また、赤外線透過隔壁 53 は、蒸発した気体の種類や濃度などによって赤外線発生器 51 に問題が生じない場合などでは、配置しない。電極層 18 から蒸発した溶剤 19 は、赤外線透過隔壁 53 により赤外線発生器 51 とは遮断されている。筐体 54 内に充満した溶剤 19 は、濃度が高くなると濃度平衡に到り、蒸発が制限されるので、ファン 56 により筐体 54 内から溶剤回収器 55 へ吸引され、回収される。その際、筐体 54 内の気圧が外気圧と釣り合うために外気 57 が筐体 54 内へ供給されるが、この外気 57 は、送風により溶剤 19 を蒸発させるためのものではなく、溶剤の濃度平衡を乱す程度でよく、流速は、筐体 54 の大きさにも依存するが、例えば 0.5 m/分以下で良い。なお、電極層 18 が集電材 13 の両面に塗布された場合、赤外線は、電極構造体 1 の両面から照射するとよい。

【0017】

赤外線は、可視光に近い近赤外線から中赤外線更に電波に近い遠赤外線まで含むが、混合物を空気からの熱の伝搬で熱するのではなく、空気を殆ど介さずに遠隔的に混合物を熱することができれば、どのような赤外線を使用してもよい。遠赤外線は、近赤外線よりも混合物の内部に透過する率が高いので、内部を熱することが出来る。

【0018】

溶剤 19 を蒸発させ、混合物 31 を乾燥させる手段として赤外線を使用すると、混合物 31 が乾燥してできた電極層 18 が集電材 11 に良く付着し、しかも、電極層 18 の抵抗が低くなった。図 6 は、集電材 12 に被着した混合物の溶剤 19 を蒸発させた際の混合物 31 内の状態を強調して示したものである。

【0019】

図 6 (A) の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられる。まず、熱風 65 を混合物表面に当てると、混合物 31 の表面付近が熱風で急速に暖められ、表面付近の溶剤が活発に蒸発すると共に熱風 65 によって飛び去る。それ

により、表面付近の溶剤が急激に蒸発し、それを補うように混合物内部や集電極付近の溶剤が表面付近に移動する。その際、溶剤に混合していたバインダーや粉状導電物質が溶剤と共に混合物 3 1 の表面付近へ運ばれる。その結果、混合物の集電材側のバインダーや粉状導電物質の濃度が薄くなる。

【 0 0 2 0 】

それに対して、本発明の図 6 (B) の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられる。まず、赤外線 5 2 を混合物表面に照射すると、赤外線 5 2 は、混合物内部まで透過し、混合物全体を熱する。それと共に、熱風を吹き付けないので、溶剤は、混合物の表面から徐々に蒸発する。そのため、バインダーや粉状導電物質 1 4 の濃度は、全体に均一となる。その結果、混合物 3 1 が乾燥して出来た電極層において、集電材付近のバインダー濃度が薄くならないため、電極層が集電材 1 3 に良く付着する。また、集電材付近の粉状導電物質濃度も薄くならないため、電極層全体の抵抗（インピーダンス）が低くなる。このような赤外線を用いることの効果は、多層で全体の厚さが厚い場合に特に有効である。

【 0 0 2 1 】

<ニ>集電材

集電材 1 3 は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用される。

【 0 0 2 2 】

集電材 1 3 に密着した電極層 1 8 は、集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するには、例えば、図 1 2 のような密着装置 4 で行う。圧力ローラ 4 1 の間に混合物を塗布した集電材からなる電極構造物 1 を挟み、バックアップローラ 4 2 に圧力装置 4 3 で圧力を付与して回転することにより、電極層を集電材に密着することができる。

【 0 0 2 3 】

＜ホ＞電池

電池は、図1（A）又は図1（B）の多層電極構造体を正電極にし、図1（C）又は図1（D）の多層電極構造体を負電極にし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。図1（B）の多層電極構造体を正電極とし、図1（D）の多層電極構造体を負電極とした電池の例を図7に示す。図7（A）は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図7（B）は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一对の多層電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。

【0024】

＜ヘ＞電気二重層キャパシター

電気二重層キャパシターは、図1（E）の多層電極構造体を1対の電極とし、又は図1（F）の多層電極構造体を1対の電極とし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。図1（E）の多層電極構造体を用いた電気二重層キャパシターを図8（A）で示し、図1（F）の多層電極構造体を用いた電気二重層キャパシターを図8（B）で示す。図8（A）は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図8（B）は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一对の多層電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。。

【0025】

以下に、多層電極構造体の実施例を説明する。

【0026】

＜イ＞多層電極構造体の試料の製造

3種類の多層電極構造体の試料1～3について、熱風加熱と赤外線加熱の2種類の加熱方法で乾燥させ、それらの剥離強度とインピーダンスを測定した。各試料の多層の電極材料、粉状導電物質、バインダー、溶剤の材料及び割合は、表1に示す。試料の測定は、剥離強度とインピーダンスを測定した。その結果を、表

2に示す。

【0027】

【表1】

試料	電極の物質組成 (重量部)							
	電極層	電極材料 (活性炭)	粉状導電物質 (カーボンブラック)	バインダー			電極厚さ	溶剤 (重量部)
				ポリマー-AI	テフロン	PVDF		
1	第1	18	2	0.8			75	NMP (30)
	第2	18	2	0.6			250	NMP (34)
2	第1	18	2	1.2			75	NMP (30)
	第2	18	2	0.8	0.24		250	NMP (34)
3	第1	20		1			50	NMP (30)
	第2	20			0.5		250	NMP (34)
		(LiCoO ₂)						
4	第1	91	6	8			20	NMP (30)
	第2	91	6			3	60	MEK(20)+NMP(10)

【0028】

【表2】

試料	赤外線加熱			熱風加熱	
	乾燥強度	剥離強度	インピーダンス	剥離強度	インピーダンス
1	30V、1hr	a	36.7	b	61
2	30V、1hr	a	0.27	b	34
3	30V、1hr	a	53	b	79
4	30V、1hr	a	3.7	b	5.9

【0029】

熱風加熱装置は、熱風吹出口から混合物の表面に熱風を当てる。熱風は、80～200℃程度の温度で15～25m/分程度の流速に制御される。

【0030】

赤外線照射装置は、遠赤外線セラミックパネルヒーターPH-100、iPH100C（坂口電熱株式会社製）を使用した。全ての試料の赤外線の乾燥条件は、30V、1時間であった。

【0031】

試料1は、キャパシタ用電極であり、第1電極層は、電極材料としてフェノール由来活性炭（関西化学（株）製）に粉状導電物質としてカーボンブラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。その後、バインダーとしてポリマーA1を添加し混合を行った。更に、溶剤としてNMP（Nメチルピロリドン）を加えて混合を行った。混合した後、ドクターナイフアプリケーションにより集電体に塗布した。試料を赤外線又は熱風で乾燥させた。電極の厚さは75μであった。第2電極層は、ポリマーA1の割合を少なく、希釈溶媒の割合を多くして、第1電極層の上にほぼ同様の方法で形成する。電極の厚さは250μであった。

【0032】

試料2は、試料1とほぼ同様に製造し、試料2の第2電極層は、バインダーと

してポリマーA1に加えてテフロンを添加する。テフロンは、フィブリル化しやすいポリマーである。

【0033】

試料3は、キャパシタ用電極であり、試料1や試料2とほぼ同様に製造し、試料3の多層電極は、第1電極層と第2電極層のどちらも、カーボンブラックを添加しない。また、第1電極は、バインダーとしてポリマーA1を添加し、第2電極は、テフロンを添加する。なお、ポリマーA1は、イオン導電性ポリマー原料であり、表3に示す。

【0034】

試料4は、電池の正電極用の電極構造体であり、第1電極層と第2電極層のどちらも、電極材料として LiCoO_2 を、粉状導電物質としてカーボンブラックを使用する。第1電極は、バインダーとしてポリマーA1を添加し、第2電極は、PVDFを添加する。なお、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）は、フィブリル化しやすいポリマーである。溶剤としては、第1電極層はNMP（Nメチルピロリドン）を、第2電極層はNMP（Nメチルピロリドン）とMEK（メチルエチルケトン）を使用する。

【0035】

【表3】

イオン導電性ポリマー原料（A1）

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業(株)製)	8.36
二官能性ポリオールの1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒NC-IM(三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

【0036】

<ロ>多層電極構造体の試料の測定結果

剥離強度の測定方法は、集電材の表面に作製された電極層にセロテープを貼り付け、引き剥がすことにより、電極層がセロテープに付着して集電材から剥離する。この剥離量により剥離強度をランク付けすることができる。図9は、電極層がセロテープに付着した状態（写真から起こした図）を示している。図9（A）は電極層の上層部のほんの一部が薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランク a とする。図9（B）は電極層の中層部から薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランク b とする。図9（C）は電極層が集電材から完全に剥離した状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランク c とする。

【0037】

インピーダンス測定法は、集電体の上に形成した電極を、直径 2 cm、厚さ 5 mm の銅板に挟み、上下より 4.5 kg/cm^2 の圧力で押さえ、交流 10 KHz の抵抗値をインピーダンスアナライザを使用して測定した。

【0038】

同一の試料番号で赤外線加熱と熱風加熱の試料を対比すると、何れの試料においても、剥離強度は、赤外線照射が全てランク a であり、温風加熱が全てランク b であり、赤外線照射の方が 1 ランク上の剥離強度を有した。また、インピーダンスも、赤外線照射をした方がインピーダンスが小さく、特に、試料 2 は、赤外線の方が 2 桁値が小さいことを示している。

【0039】

以下に、イオン導電性ポリマーで被着する電極材料について説明する。

【0040】

<イ>イオン導電性ポリマーで被着し電極層

図1では、粉状電極活物質 11 が LiCoO_2 のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー 12 で被着する過程を示している。被着するとは、イオン導電性ポリマー 12 と粉状電極活物質 11 全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー 12 が粉状電極活物質 11 の表面に被着して、イオン導電性ポリマー 12 で覆うことであ

る。粉状電極活物質 11 は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー 12 で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。被着したイオン導電性ポリマー 12 の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。なお、イオン導電性ポリマーで被着し電極構造体に関する発明は、本出願人が先に出願している発明（特願平 11-262501 号、特願平 11-262502 号）に記載されている。

【0041】

なお、粉状電極活物質 11 や粉状導電物質 14 などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。又は、多数の物質が集合した状態を云う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0042】

＜ロ＞粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や π 共役導電性高分子材料などが使用できる。例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0043】

上記カルコゲン化合物としては、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、M は、遷移金属若しくは Al から選ばれる少なくとも 1 種類以上の金属元素を表し、好ましくは Co、Mn、Ti、Cr、V、Al から選ばれる少なくとも 1 種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表せるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【 0 0 4 4 】

また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【 0 0 4 5 】

また、 π 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ- p （パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

特に、非水電解液 1 次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

【 0 0 4 7 】

また、非水電解液電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

<ハ>粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

【 0 0 4 9 】

＜ニ＞イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を0.1M（モル／l）以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で 10^{-8} S（ジーメンズ）／cmの電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を0.8M～1.5Mの濃度と溶解し、室温で 10^{-3} S／cm～ 10^{-5} S／cmの電気伝導性を示すものである。

【0050】

リチウム塩とは、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0051】

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものであり、また、その原料自体がポリマーのものもある。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

【0052】

以下、電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法を説明する。

【0053】

＜イ＞電極構造体の製造方法

電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法は、図10のようにイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを相互に押圧摺動する。この際、イオン導電性ポリマーを微量にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

【0054】

＜ロ＞押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー12と粉状物質11の混合物10を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動作である。混合物に外力を与え、混合

物を相互に密着させ、粒子が回転し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

【0055】

<ハ>押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図11に示す。イオン導電性ポリマー12と粉状物質11の混合物10、又はその混合物と溶剤などを入れた混合物10を容器21に入れ、主ブレード22を回転する。容器21の底211と主ブレード22の底面とは間隙を有し、主ブレード22を回転することにより、混合物10の一部は、容器の底211と主ブレード22の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー12を粉状物質11に被着させる。押圧摺動混練装置2は、ディスパーブレード23を容器21内に備え、ディスパーブレード23を高速回転して、押圧摺動された混合物10を分散する。

【0056】

<ニ>容器

容器21は、混合物10を押圧摺動して、攪拌するための混合物10を入れるものである。容器21の底面は、一部が低い低部2111を有し、低部2111から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底211を形成し、その低部2111の角度は、例えば120度とする。容器の底211は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUSを用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。なお、底面にこのような低部2111を複数個形成しても良い。

【0057】

<ホ>主ブレード

主ブレード22は、容器21の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード22は、例えば図11(B)のように、容器21の低部2111に対応した位置に軸が取り付けられ、低部2111から容器の

底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード 2 2 の刃の本数は、図 1 1 (B) のように、中央部から 2 枚取り付けられたものでも、それより多く、10 枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【0058】

主ブレードの主軸 2 2 1 を駆動する主モータ 2 2 2 の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば 1 2 0 R P M 以下とする。

【0059】

容器 2 1 の底面と主ブレード 2 2 の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば 1 5 m m 以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置 2 の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【0060】

主ブレード 2 2 の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器 2 1 の底面に対する押圧角 θ が鋭角を成すように形成される。例えば図 1 1 (C) のように、主ブレード 2 2 の断面が逆台形の場合、押圧角は 3 度～70 度とする。また、主ブレード 2 2 の断面は、図 1 1 (D) のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、S U S を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

【0061】

主ブレード 2 2 の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸 2 2 1 を逆回転すると、混合物 1 0 を主軸 2 2 1 の周りに集めることができる。

【0062】

なお、底面に複数の低部 2 1 1 1 が有れば、主ブレード 2 2 の中心部もその個数に対応した低部の位置に配置される。

【0063】

<ヘ>ディスパブレード

ディスパブレード 2 3 は、主ブレード 2 2 で押圧摺動された混合物 1 0 を分散するものである。ディスパブレード 2 3 は、混合物 1 0 を分散できる位置に

配置され、1000～4000回／分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質11の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー12やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。

【0064】

【発明の効果】

本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>集電材への付着性のよい多層電極構造体を得ることができる。

<ロ>また、抵抗が低い多層電極構造体を得ることができる。

<ハ>また、付着性がよく、抵抗が低い多層電極層の電池や電気二重層キャパシターを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 各種の多層電極構造体の構造を示す図

【図2】 他の多層電極構造体の構造を示す図

【図3】 電極構造体の作製の概要図

【図4】 熱風加熱装置の概要図

【図5】 赤外線照射装置の概要図

【図6】 熱風と赤外線による混合物の乾燥の説明図

【図7】 電池の構造を示す図

【図8】 電気二重層キャパシターの構造を示す図

【図9】 剥離強度のレベルを示す図

【図10】 イオン導電性ポリマーを被着する説明図

【図11】 押圧摺動混練装置の説明図

【図12】 密着装置の説明図

【符号の説明】

1・・・電極構造体

11・・・電極材料

12・・・イオン導電性ポリマー

- 1 3 . . 集電材
- 1 4 . . 粉状導電物質
- 1 5 . . セパレータ
- 1 6 . . 電解液
- 1 7 . . バインダー
- 1 8 . . 電極層
- 1 8 1 . 第 1 電極層
- 1 8 2 . 第 2 電極層
- 1 9 . . 溶剤
- 2 . . . 押圧摺動混練装置
- 2 1 . . 容器
- 2 2 . . 主ブレード
- 2 3 . . ディスパーブレード
- 3 . . . 混合器
- 3 1 . . 混合物
- 4 . . . 密着装置
- 5 . . . 赤外線照射装置
- 5 1 . . 赤外線発生器
- 5 2 . . 赤外線
- 5 3 . . 赤外線透過隔壁
- 5 4 . . 筐体
- 5 5 . . 溶剤回収器
- 5 6 . . ファン
- 5 7 . . 外気
- 5 8 . . コンベア
- 6 . . . 熱風加熱装置
- 6 1 . . 熱風吹出口
- 6 2 . . 筐体
- 6 3 . . コンベア

特 2000-038744

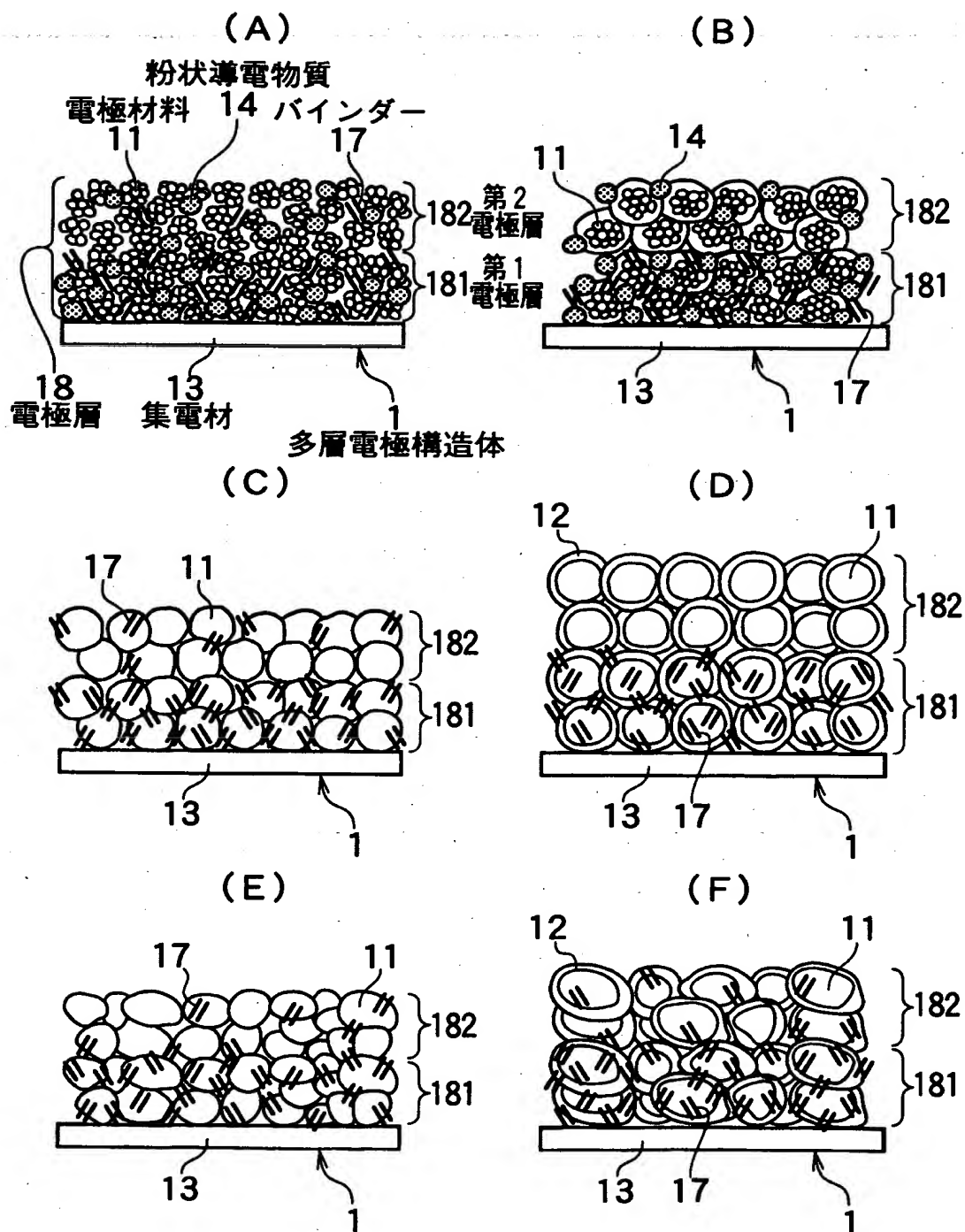
64・・・出口

65・・・熱風

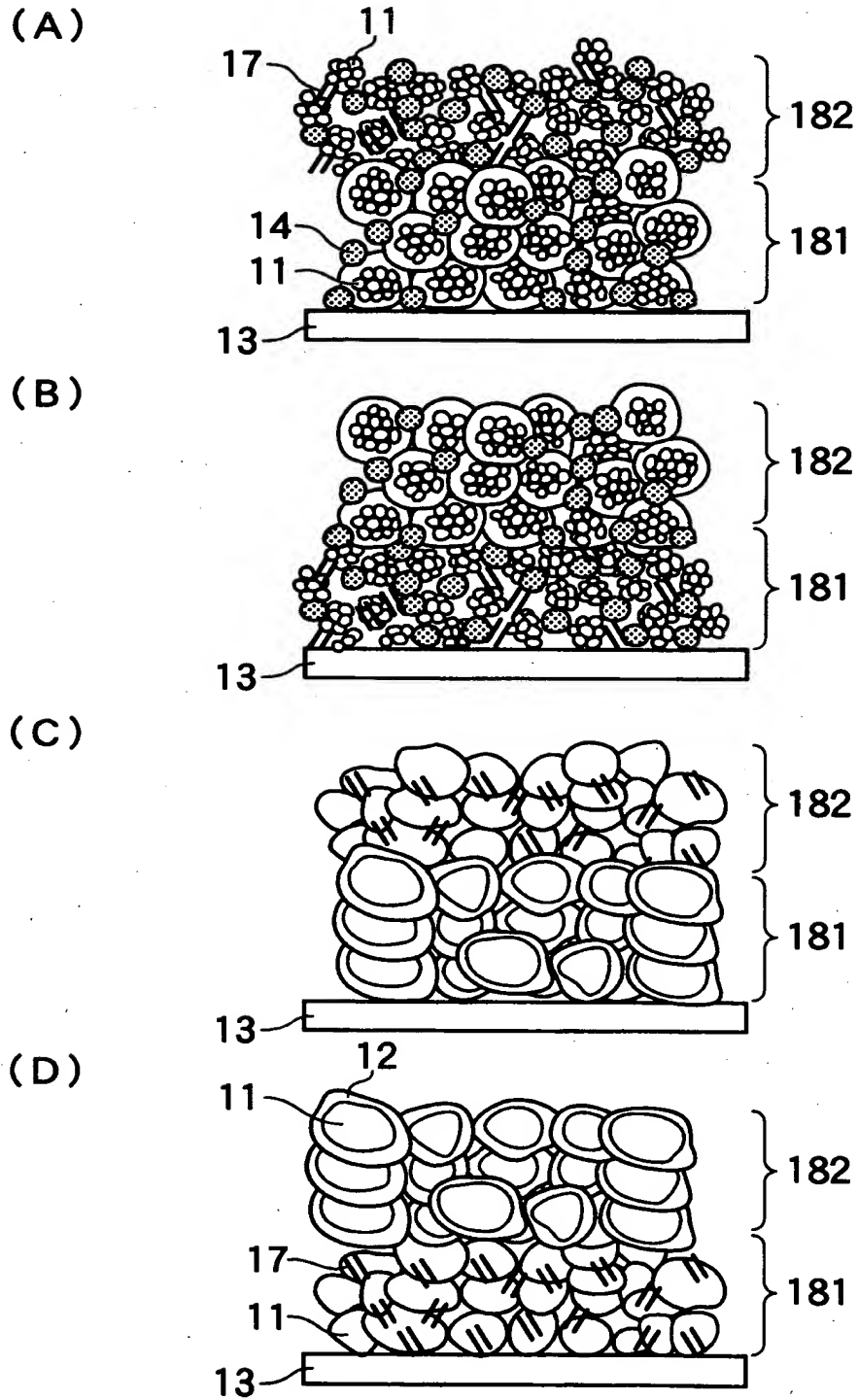
【書類名】

図面

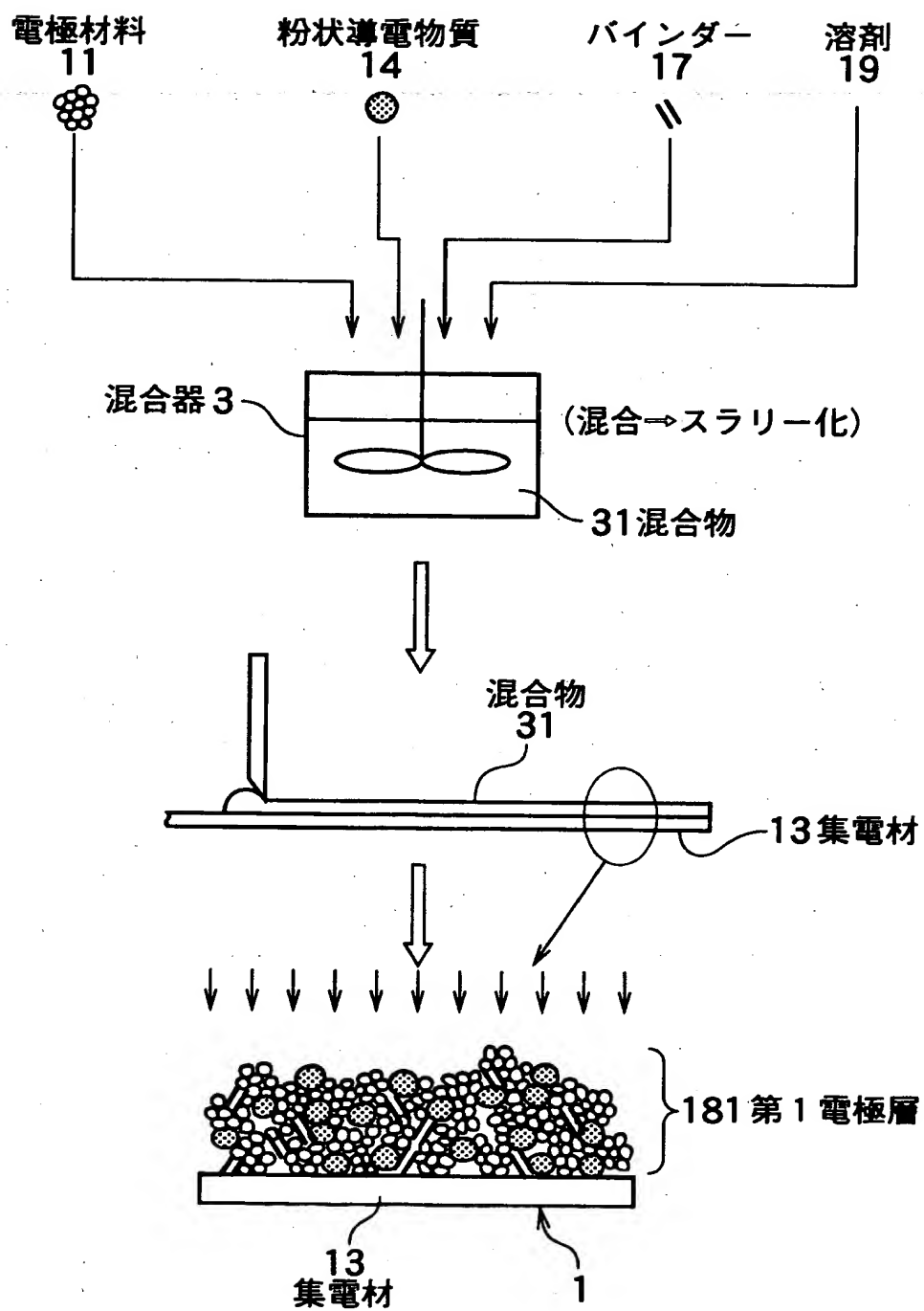
【図 1】



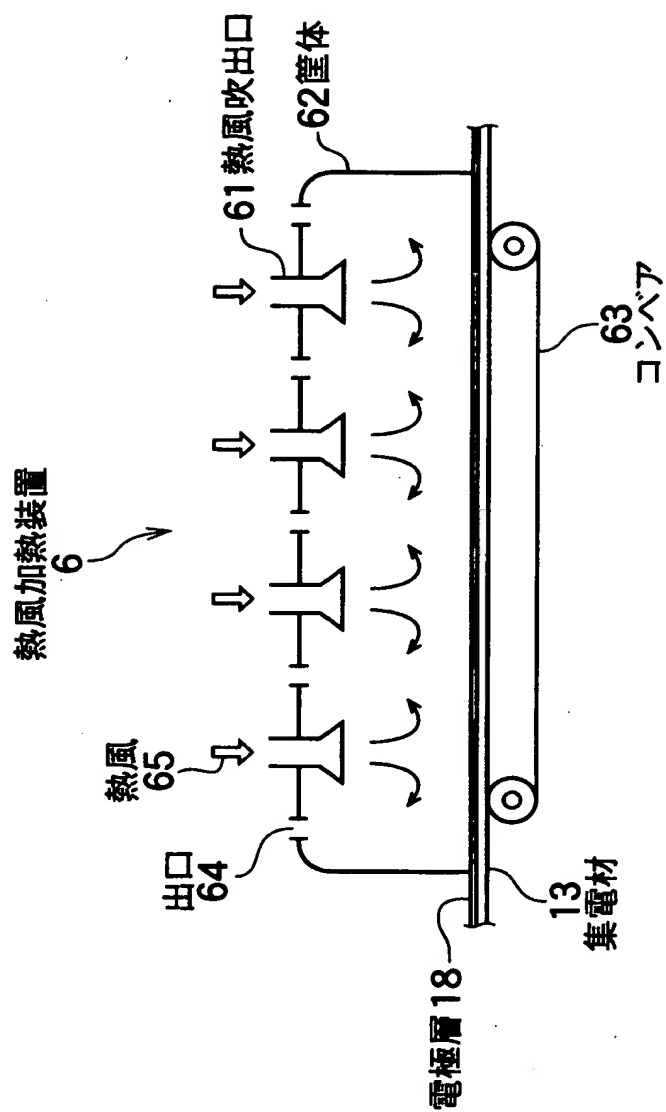
【図 2】



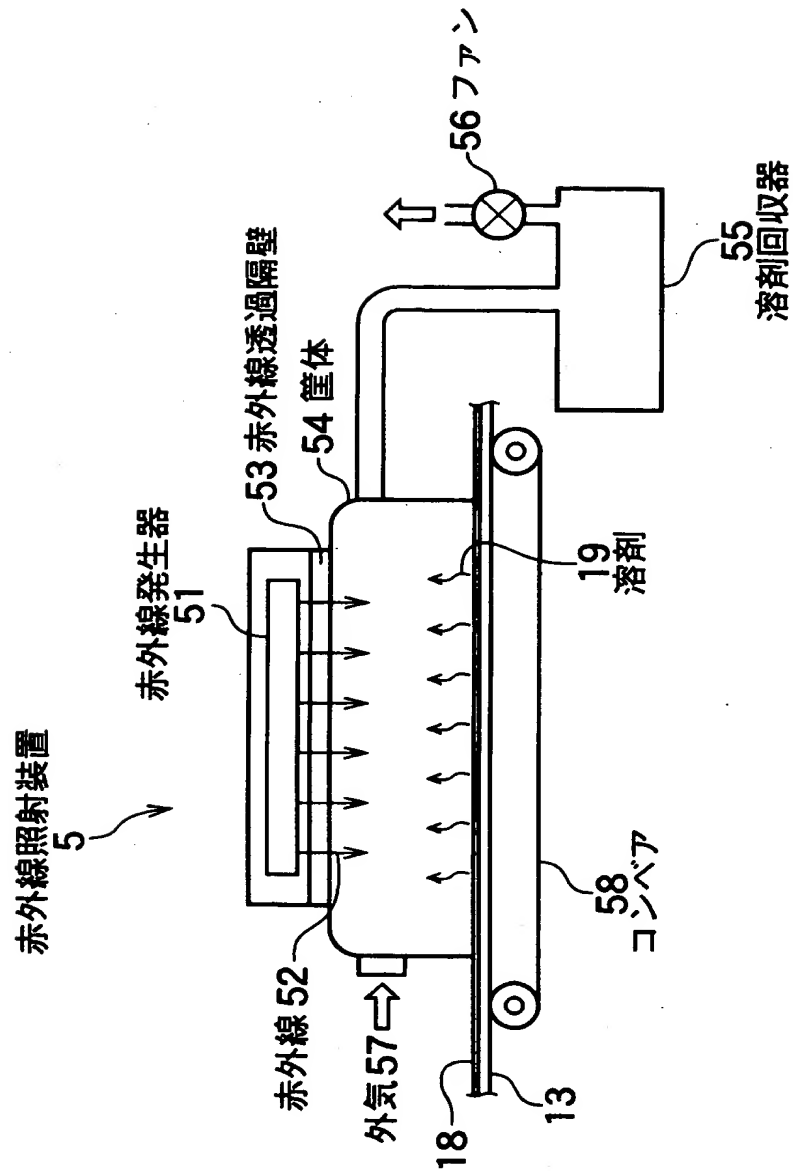
【図 3】



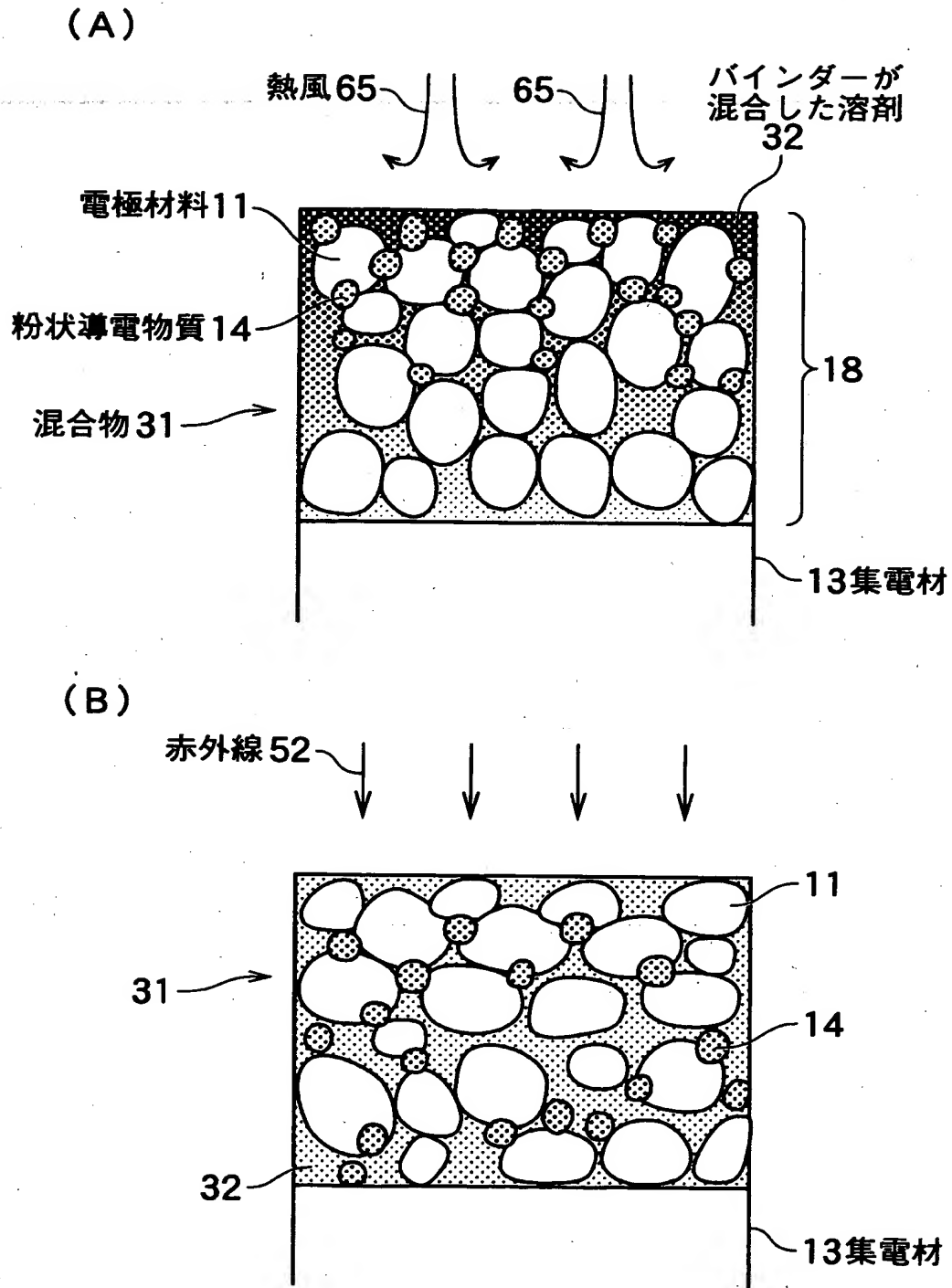
【図 4】



【図5】

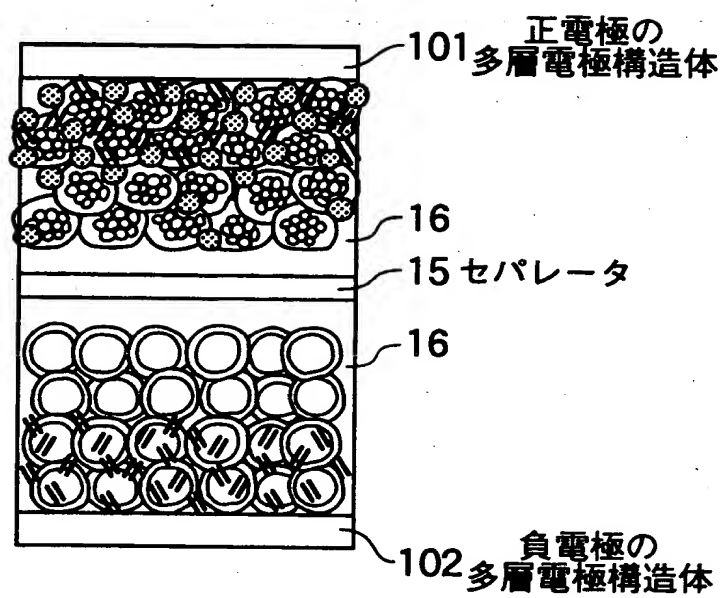


【図6】

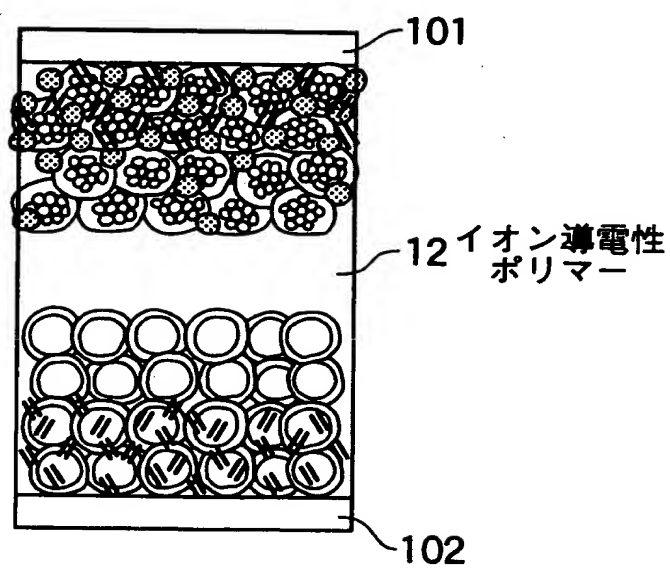


【図 7】

(A)

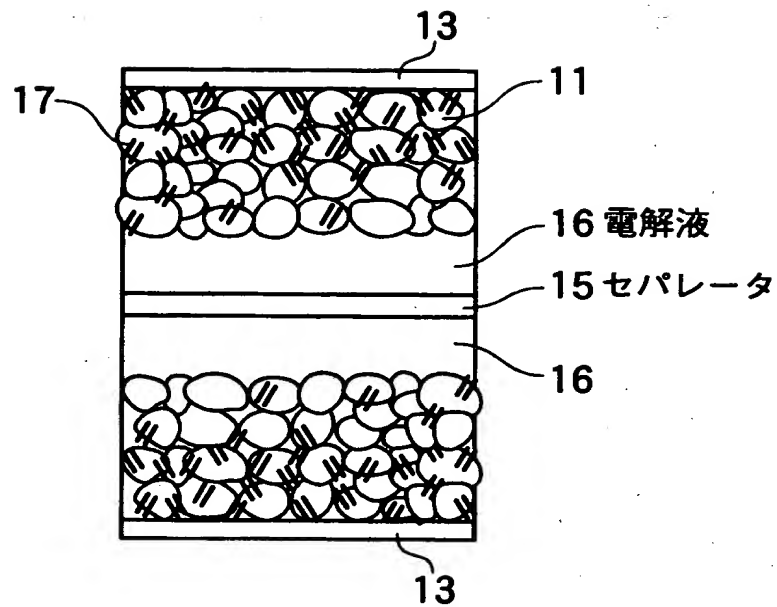


(B)

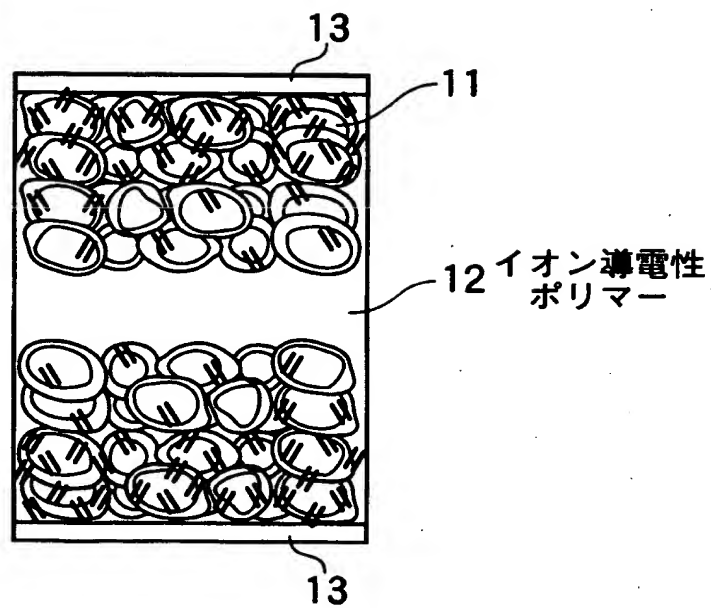


【図 8】

(A)

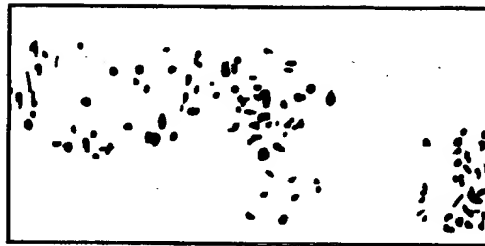


(B)

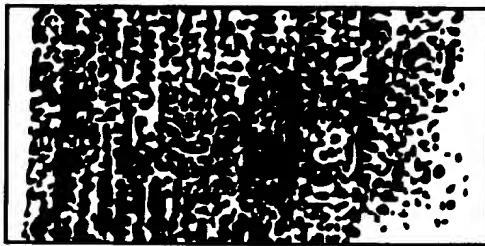


【図9】

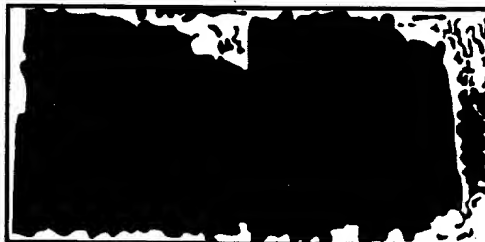
(A)



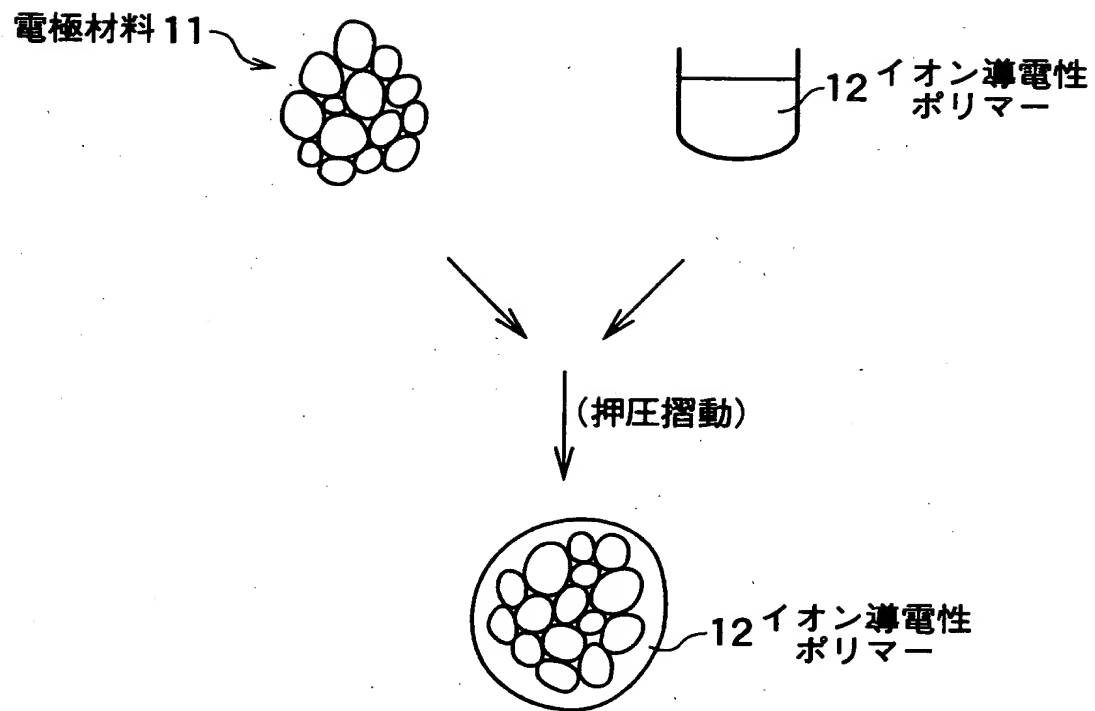
(B)



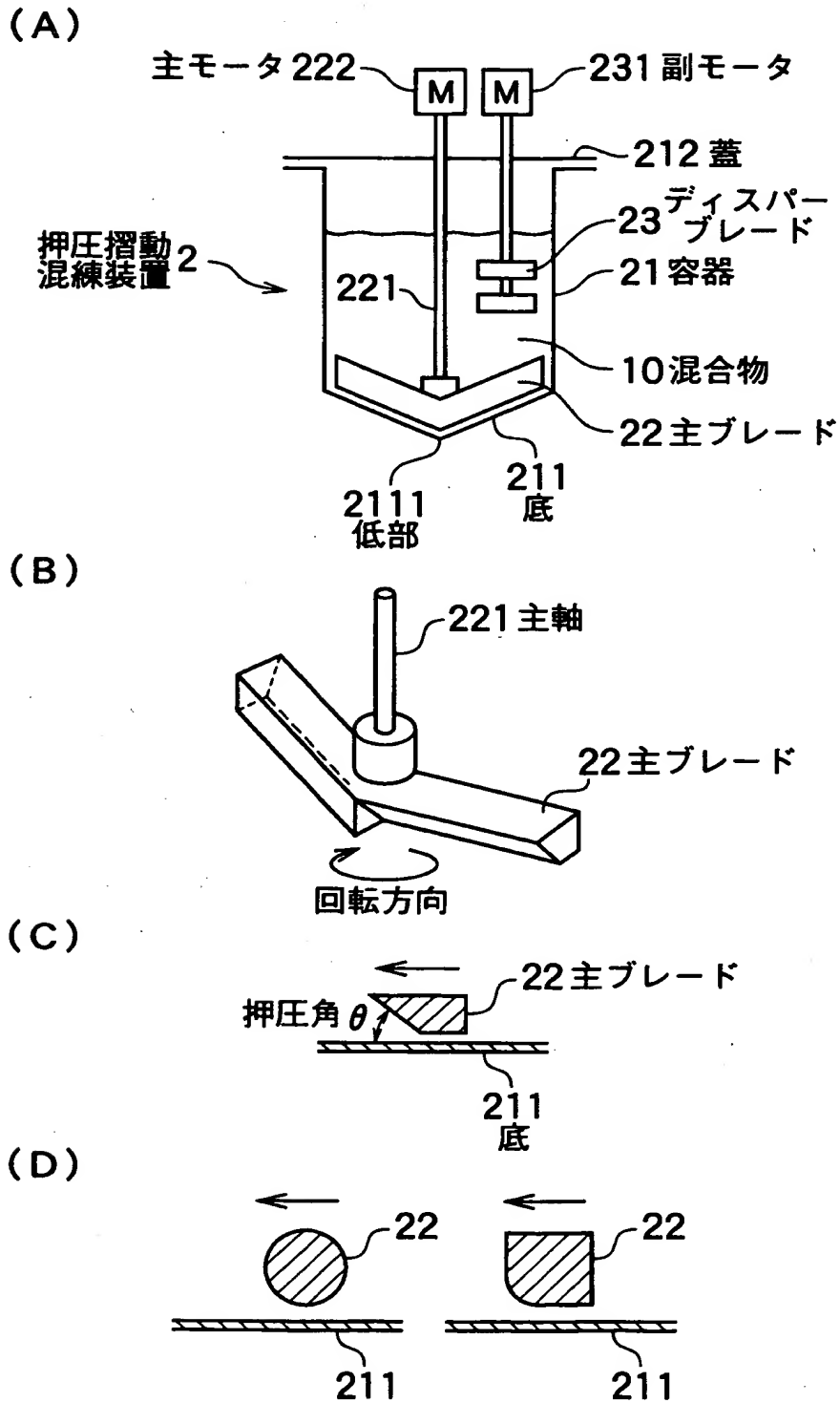
(C)



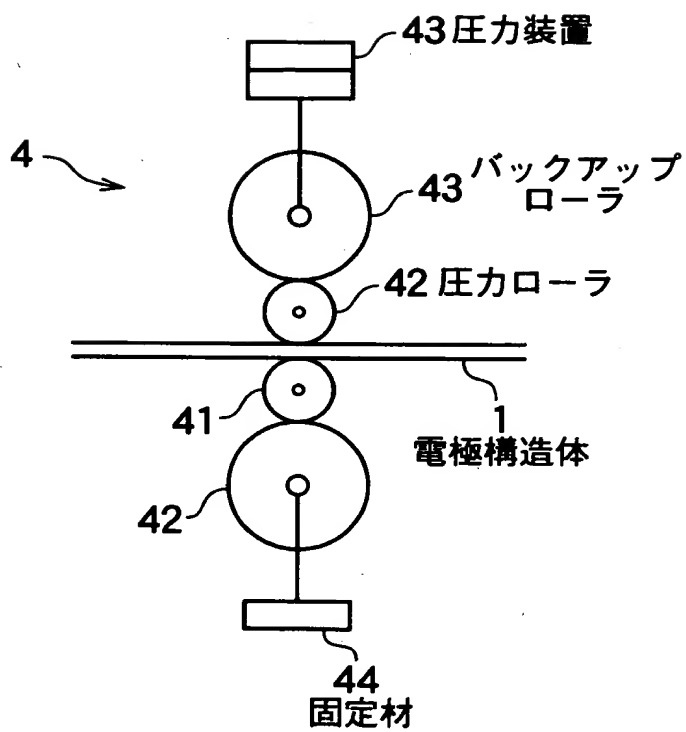
【図10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 付着性がよく、抵抗が低い多層電極構造体、電池及び電気二重層キャパシターを得ること。

【構成】 集電材に接して配置された第 1 電極層と、第 1 電極層上に配置された第 2 電極層は、異なった物質組成或は異なった配合比とする多層電極構造体、この多層電極構造体を使用した電池、及び電気二重層キャパシター。

【選択図】 図 1

特2000-038744

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-038744
受付番号	50000175103
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成12年 2月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 2月16日
-------	-------------

次頁無

特2000-038744

出願人履歴情報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

氏 名 日清紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000147]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

氏 名 伊藤忠商事株式会社